

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-092503

(43)Date of publication of application : 09.04.1996

(51)Int.Cl.

C09D 5/03
C08K 5/00
C09D133/04
C09D135/02

(21)Application number : 06-231191

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 27.09.1994

(72)Inventor : SUMITOMO MASAKAZU
SHIRAI NOBUYOSHI
AGAWA TETSURO

(54) POWDERY COATING RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a novel powdery coating resin composition which is given by formulating a transesterification catalyst to a specific resin bearing dialkyl ester and OH, thus shows excellent appearance and performance of the coating film with minimized occurrence of volatile matters on backing.

CONSTITUTION: This resin composition comprises (A) 100 pts.wt. of a resin prepared by copolymerization of (i) a dialkyl unsaturated dicarboxylate such as a dialkyl maleate, for example, dimethyl maleate, (ii) a hydroxy group- containing copolymerizable monomer such as 2-hydroxyethyl (meth)acrylate and (B) 0.01-5 pts.wt. of a transesterification catalyst, preferably an organotin compound such as dibutyltin octate or a compound bearing sulfonic acid group such as methanesulfonic acid. The component A is preferably obtained by the radical copolymerization in solution and has 1,000-15,000 number-average molecular weight.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.07.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 08.06.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-92503

(43) 公開日 平成8年(1996)4月9日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 5/03	P N E			
C 0 8 K 5/00				
C 0 9 D 133/04	P G C			
135/02	P F Y			

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平6-231191

(22) 出願日 平成6年(1994)9月27日

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 住友 雅和

大阪府泉大津市条南町4-17-401

(72) 発明者 白井 伸佳

大阪府富田林市大字甲田585-1

(72) 発明者 阿河 哲朗

大阪府堺市百舌鳥梅北町5-240

(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 粉体塗料樹脂組成物

(57) 【要約】

【構成】 共重合性ジアルキルエステル系単量体および水酸基含有共重合性単量体を主体とする単量体類を共重合して得られる共重合体に、エステル交換触媒を含有せしめ、これにより、ジアルキルエステル基と、水酸基との間での、いわゆるエステル交換反応を利用するようにした形の粉体塗料樹脂組成物。

【効果】 とりわけ、塗膜外観などにも優れるし、塗膜諸物性なども良好であるし、しかも、焼き付け時の揮発分も極めて少ないという、極めて実用性の高い粉体塗料の塗膜を得ることが出来る。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 不飽和ジカルボン酸ジアルキルエステルと、水酸基を有する共重合性単量体とを主体とする単量体類を共重合させて得られる樹脂（Ａ）と、エステル交換触媒（Ｂ）とを含有することを特徴とする、粉体塗料樹脂組成物。

【請求項 2】 不飽和ジカルボン酸ジアルキルエステルと、水酸基を有する共重合性単量体と、その他の共重合性単量体とを共重合させて得られる樹脂（Ａ）と、エステル交換触媒（Ｂ）とを含有することを特徴とする、粉

体塗料樹脂組成物。

【請求項 3】 不飽和ジカルボン酸ジアルキルエステルの約 1～約 50 重量％と、水酸基を有する共重合性単量体の約 1～約 40 重量％と、その他の共重合性単量体の約 10～約 98 重量％とを共重合させて得られる樹脂（Ａ）の 100 重量部と、エステル交換触媒（Ｂ）の約 0.01～約 5 重量部とを含有することを特徴とする、粉体塗料樹脂組成物。

【請求項 4】 前記した不飽和ジカルボン酸ジアルキルエステルが、フマル酸ジアルキルエステル、マレイン酸ジアルキルエステルおよびイタコン酸ジアルキルエステルよりなる群から選ばれる、少なくとも 1 種の化合物である、請求項 1～3 のいずれかに記載の粉体塗料樹脂組成物。

【請求項 5】 前記したエステル交換触媒（Ｂ）が、金属水酸化物、非金属水酸化物、金属酸化物、ルイス酸、ルイス酸塩、有機錫化合物、有機チタン化合物、スルホン酸基を有する化合物、スルホン酸の金属塩、スルホン酸のアミン塩を有する化合物、燐酸、無水燐酸、燐酸塩、燐酸のエステル化合物、アルキルピロ燐酸、アルキルピロ燐酸塩およびアセチルアセトナト金属塩よりなる群から選ばれる、少なくとも 1 種の化合物である、請求項 1～3 のいずれかに記載の粉体塗料樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規にして有用なる粉体塗料樹脂組成物に関する。さらに詳細には、本発明は、不飽和ジカルボン酸ジアルキルエステルと、水酸基含有共重合性単量体とを主体とする単量体類の共重合により得られる特定の樹脂と、エステル交換触媒とを含有することから成る、とりわけ、塗膜外観ならびに塗膜物性などに優れた塗膜を与える粉体塗料樹脂組成物に関する。

【0002】このような本発明を、さらに詳細に説明することにすれば、本発明は、上記した通りの特定の樹脂中における、それぞれ、アルキルエステル部分と水酸基との間でのエステル交換反応を、架橋硬化に利用することに、主たるポイントを有するという、極めて実用性の高い粉体塗料樹脂組成物に関するものである。

【0003】

【従来の技術】これまでも、粉体塗料に用いられる樹脂としては、種々の硬化形式を持つものが、短所を含みながらも、採用されてはいる。たとえば、ブロック・イソシアネート硬化型ポリエステル粉体塗料から得られる塗膜は、焼付時に、ブロック剤が揮散して、環境衛生上の問題ともなるし、二塩基酸硬化型アクリル粉体塗料から得られる塗膜は、耐衝撃性に劣るという欠点がある。

【0004】つまり、保存安定性、塗膜物性、塗膜外観ならびに環境衛生性などのような、広範なる諸要求性能を満足するほどの粉体塗料樹脂組成物は、未だに、得られてはいないというのが実状である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】このように、従来技術に従う限りは、どうしても、保存安定性にも優れるし、塗膜物性ならびに塗膜外観などにも優れるし、加えて、環境衛生性上の問題も無いという、広範なる諸要求性能を満足するような、極めて実用性の高い粉体塗料樹脂組成物を提供することは、現在の処、頗る困難である、というのが実状である。

【0006】しかるに、本発明者らは、こうした実状に鑑みて、上述したような広範なる諸要求性能を満足し得るような、極めて実用性の高い粉体塗料樹脂組成物を提供すべく、鋭意、研究を開始した。

【0007】したがって、本発明が解決しようとする課題は、一にかかって、とりわけ、塗膜外観ならびに塗膜諸物性にも優れるし、しかも、焼き付け時の揮発分の極めて少ない、粉体塗料用の樹脂組成物を提供するにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは、上述した如き発明が解決しようとする課題に照準を合わせて、鋭意、検討を重ねて来た結果、フマル酸ジアルキルエステル、マレイン酸ジアルキルエステルまたはイタコン酸ジアルキルエステルなどに代表されるような、種々の不飽和ジカルボン酸ジアルキルエステル中のジアルキルエステル基と、水酸基との間におけるエステル交換反応を、架橋硬化反応に利用した形の樹脂組成物が、その焼付け硬化時において、有毒なる物質を発生したり逃散したりせず、塗膜の外観も物性も、共に、優れた塗膜を与えることを見出すに及んで、ここに、本発明を完成させるに至った。

【0009】すなわち、本発明は、基本的には、不飽和ジカルボン酸ジアルキルエステルを代表例とする、いわゆる共重合性ジアルキルエステル単量体と、水酸基を有する共重合性単量体とを主体とする単量体類を共重合させて得られる樹脂（Ａ）と、エステル交換触媒（Ｂ）とを含有することから成る、焼付け硬化時において、有毒なる物質を発生したり逃散したりせず、塗膜の外観も物性も、共に、優れた塗膜を与え得るという、極めて実用性の高い粉体塗料樹脂組成物を提供しようとするもの

である。

【0010】〔発明の構成〕

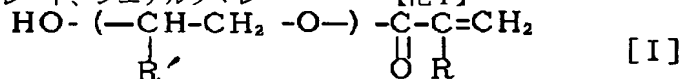
【0011】本発明は、上述したような基本的構成になるものであって、まず、共重合性ジアルキルエステル単量体の一つとしての、フマル酸ジアルキルエステル、マレイン酸ジアルキルエステルまたはイタコン酸ジアルキルエステルなどによって代表される不飽和ジカルボン酸ジアルキルエステルと、水酸基を有する共重合性単量体とを主体とし、さらに、これらの両群の単量体類と共重合性を有する、その他の単量体との共重合により得られる共重合樹脂（A）と、エステル交換触媒（B）とを、

必須の成分とするものであり、
【0012】具体的には、不飽和ジカルボン酸ジアルキルエステルの1～50重量％と、水酸基を有する共重合性単量体の1～40重量％と、その他の共重合性単量体の10～98重量％とを共重合させて得られる樹脂の100重量部に対して、（B）エステル交換触媒を約0.01～約5重量部なる割合で含有することから成る、粉体塗料樹脂組成物を提供しようとするものである。

【0013】ここにおいて、前記した不飽和ジカルボン酸アルキルエステルとして特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、フマル酸ジアルキルエステル、マレイン酸ジアルキルエステルまたはイタコン酸ジアルキルエステルなどであり、具体的には、そのアルキル基が1～18個なる炭素原子を有する、直鎖状または分岐状（分枝状）のものを指称するものであり、

【0014】それらのうちでも特に代表的なもののみを挙げるにとどめれば、ジメチルマレエート、ジエチルマレエート、ジイソプロピルマレエート、ジ-n-プロピルマレエート、ジ-n-ブチルマレエート、ジ-tert-ブチルマレエート、ジイソブチルマレエート、ジ-sec-ブチルマレエート、ジ（2-エチルヘキシル）マレエートもしくはジアリルマレエートなどのような、各種のマレイン酸ジアルキルエステル類；

【0015】ジメチルフマレート、ジエチルフマレ-



【0020】〔ただし、式中のRおよびR'は、水素原子または一価の有機基、就中、アルキル基表わすものとし、また、nは1～18なる整数であるものとする。〕

【0021】で示されるようなポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレートなどであるが、得られる塗膜の諸物性を損なわないような範囲内において、エチレン性不飽和二重結合（重合性不飽和結合）を有する、ポリエステル樹脂または変性アルキド樹脂などをも使用することが出来る。

【0022】そして、此の共重合性単量体の含有量としては、全単量体の総量を基準として、約5～約40重量％なる範囲内が最適であり、かかる範囲をはずれて少な

く、ジイソプロピルフマレート、ジ-n-プロピルフマレート、ジ-n-ブチルフマレート、ジ-tert-ブチルフマレート、ジイソブチルフマレート、ジ-sec-ブチルフマレート、ジ（2-エチルヘキシル）フマレートもしくはジアリルフマレートなどのような、各種のフマル酸ジアルキルエステル類；

【0016】またはジメチルイタコネート、ジエチルイタコネート、ジイソプロピルイタコネート、ジ-n-プロピルイタコネート、ジ-n-ブチルイタコネート、ジ-tert-ブチルイタコネート、ジイソブチルイタコネート、ジ-sec-ブチルイタコネート、ジ（2-エチルヘキシル）イタコネートもしくはジアリルイタコネートなどのような、各種のイタコン酸ジアルキルエステルなどである。

【0017】かかる不飽和性ジアルキルエステルの含有量としては、エステル交換単独硬化系ないしはエステル交換触媒専用硬化系において、全単量体の総量を基準として、約5～約50重量％なる範囲内が適切であり、約5重量％未満の場合には、どうしても、硬化塗膜の架橋点が少な過ぎるようになり、ひいては、充分なる物性を有する塗膜が得られ難くなるし、一方、約50重量％を超える場合には、どうしても、塗膜外観が不良となり易くなるので、いずれの場合も好ましくない。

【0018】また、前記した水酸基を有する共重合性単量体として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、β-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート〔2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート〕、β-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート〔2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート〕、1,4-ブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、1,3-ブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサジオールモノ（メタ）アクリレート、アリルアルコールなどをはじめ、さらには、一般式〔I〕

【0019】

〔化1〕

すぎる場合には、どうしても、硬化塗膜の架橋点が少なくなるようになり、ひいては、充分なる物性を有する塗膜が得られ難くなり易いし、一方、多すぎる場合には、どうしても、塗膜の耐水性などが不良となるようになり易いので、いずれの場合も好ましくない。

【0023】さらに、前記した、その他の共重合性単量体、つまり、上掲した如き、それぞれ、不飽和性ジアルキルエステルおよび水酸基を有する共重合性単量体なる両群の単量体類と共重合性を有する、その他の単量体として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、スチレン、α-メチルスチレン、p-エチルスチレン、p-スチレンスルホン酸ナトリウムもしくはビニルトルエ

ンの如き、各種の芳香族ビニル単量体類；または酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルもしくは「ベオバ」〔オランダ国シェル社製の、分岐状（分枝状）脂肪族モノカルボン酸のビニルエステル類〕の如き、各種のビニルエステル類；

【0024】シクロヘキシル基などのような、いわゆる飽和環状基を有する、種々のビニル単量体類；テトラヒドロフルフリル基などのような、いわゆる環状ケト基を有する、種々のビニル単量体類；塩化ビニル、フッ化ビニリデンもしくはモノクロトリフルオロエチレンの如き、各種のハロゲン化ビニル単量体類；アリル（メタ）

10 アクリレートもしくはアリルスルホン酸ナトリウムの如き、各種のアリル基含有単量体類；
【0025】グリシジル（メタ）アクリレートもしくはβ-メチルグリシジル（メタ）アクリレートの如き、各種のエポキシ基含有ビニル単量体類；N，N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレートの如き、各種の塩基性窒素原子含有ビニル単量体類；（メタ）アクリロニトリルの如き、各種のシアノ基含有ビニル単量体類；また

20 は（メタ）アクリルアミドもしくはN-メチロールアクリルアミドの如き、各種のアミノ基含有ビニル単量体類；
【0026】炭素数が1～20なるアルキル基を有する、（メタ）アクリル酸のアルキルエステル類〔以下、（メタ）アクリル酸エステル類ともいう。〕；あるいはバーサチック酸エステル類；または2-アクリロイルオキシエチルアシッドフォスフェート（以下、此のフォスフェートを、ホスヘートのように記述する。）、2-メ

30 タクリロイルオキシエチルアシッドホスヘート、ジフェニルー2-アクリロイルオキシエチルホスヘートもしくはジフェニルー2-メタクリロイルオキシエチルホスヘートなどのような、各種の含リン共重合性単量体類；
【0027】モノメチルマレエート、モノエチルマレエート、モノイソプロピルマレエート、モノ-n-プロピルマレエート、モノ-n-ブチルマレエート、モノ-t

40 e r t-ブチルマレエート、モノイソブチルマレエート、モノ-s e c-ブチルマレエート、モノ（2-エチルヘキシル）マレエートもしくはモノアリルマレエートなどのような、各種のマレイン酸モノアルキルエステル類；
【0028】モノメチルフマレート、モノエチルフマレート、モノイソプロピルフマレート、モノ-n-プロピルフマレート、モノ-n-ブチルフマレート、モノ-t

50 e r t-ブチルフマレート、モノイソブチルフマレート、モノ-s e c-ブチルフマレート、モノ（2-エチルヘキシル）フマレートもしくはモノアリルフマレートなどのような、各種のフマル酸モノアルキルエステル類；

【0029】モノメチルイタコネート、モノエチルイタ

コネート、モノイソプロピルイタコネート、モノ-n-プロピルイタコネート、モノ-n-ブチルイタコネート、モノ-t e r t-ブチルイタコネート、モノイソブチルイタコネート、モノ-s e c-ブチルイタコネート、モノ（2-エチルヘキシル）イタコネート、モノアリルイタコネートなどのような、各種のイタコン酸モノアルキルエステル類；

10 【0030】あるいは（メタ）アクリル酸もしくは（メタ）アクリル酸ナトリウムまたはフマル酸、マレイン酸、イタコン酸、バーサチック酸もしくはクロトン酸などのような、各種の不飽和性有機酸；アクロレインの如き、各種の不飽和アルデヒド類；エチレンの如き、各種のα-オレフィン類；n-ブチルビニルエーテルもしくはエチルビニルエーテルの如き、各種のビニルエーテル類；

20 【0031】重合性不飽和結合を有するシリコン（シリコーン）系単量体類；重合性不飽和結合を有するチタネート系単量体類；または重合性不飽和結合を有するジルコネート系単量体類などをはじめ、さらには、公知慣用の種々の共重合性乳化剤などである。

【0032】そして、此の種の共重合性単量体の含有量としては、全単量体の総量を基準として、約10～約98重量%なる範囲内が最適である。

【0033】以上に掲げられたような、種々の単量体類を用いて、目的とする共重合樹脂を得るには、公知慣用の重合法が、そのまま適用できるが、溶液ラジカル重合法によるのが、最も簡便であり、特に推奨され得よう。

30 【0034】次いで、前記したエステル交換触媒（B）とは、たとえば、有機錫化合物；有機チタン化合物；スルホン酸基を有する化合物；該スルホン酸基含有化合物の金属塩；アミン塩を有する化合物；燐酸、無水燐酸、燐酸のエステル化合物、アルキルピロ燐酸、アルキルピロ燐酸塩；およびアセチルアセトナト金属塩よりなる群から選ばれる、少なくとも1種の化合物などを指称するものである。

40 【0035】それらのうちでも、当該エステル交換触媒（B）として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、LiOH、KOH、NaOHまたはPbOなどをはじめ、さらには、酢酸亜鉛もしくは酢酸鉛の如き、各種の酢酸塩類；または三酸化アンチモン；テトライソプロピルチタネート；

【0036】ジブチル錫オクテート（ジブチル錫オクトエート）、ジブチル錫ジオクテート（ジブチル錫ジオクトエート）、ジブチル錫ラウレート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫オキシド、モノブチル錫酸、

【0037】テトラ-n-ブチルー1，3-ジオセトキシジスタノキサン、テトラ-n-ブチルー1，3-ジオクチルオキシジスタノキサンもしくはテトラ-n-ブチルー1，3-ジラウリルオキシジスタノキサンの如き、

各種の有機錫化合物；メタンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸もしくはジノニルナフタレンジスルホン酸の如き、各種のスルホン酸系化合物；

【0038】上掲した如き、各種のスルホン酸類と、Fe、Ni、Co、Cu、Zn、Mn、Ba、NaもしくはKまたはアミド化合物あるいは該アミン化合物との塩類；（無水）塩酸、（無水）酢酸、（無水）硫酸、（無水）磷酸、アルキルピロ磷酸（塩）、アシッド・ホスヘート、ルイス酸（塩）またはアセチルアセトナト金属塩などではあり、決して、これらの選択使用は、特に限定されるものではないが、就中、有機錫化合物、スルホン酸基を有する化合物、磷酸化合物、アルキルピロ磷酸（塩）またはルイス酸（塩）などを使用することが望ましい。

【0039】そして、これらのエステル交換触媒（B）の添加量としては、前記樹脂（A）の100重量部に対して、約0.01～約5重量部の割合となる範囲内が適切であり、約0.01重量部未満の場合には、どうしても、添加効果が無くなり易いし、一方、約5重量部を超える場合には、どうしても、保存安定性ならびに塗膜外観などが不良になり易くなるので、いずれの場合も好ましくない。

【0040】また、これらのエステル交換触媒は、単独使用でもよいし、2種以上の併用でもよいことは、勿論である。

【0041】その際に、当該エステル交換触媒（B）の添加時期は、決して、特別に限定されるものではないが、前述した溶液ラジカル重合法などによる共重合体を調製したのちの脱溶剤ないしは脱水前であってもよいし、脱溶剤ないしは脱水したのちの樹脂（A）を粉碎してから、硬化剤などを添加し配合する時点で以て、添加混入せしめるようにしてもよい。

【0042】また、本発明の粉体塗料樹脂組成物を得るに際して使用される、前記した樹脂（A）としては、一般に、数平均分子量で以て、約500～約100,000なる範囲内のものが、好ましくは、1,000～15,000なる範囲内のものが適切であり、脱溶剤するに当たっては、減圧下ならびに加温下における溶媒の除去またはスプレー・ドライ装置による溶媒の除去などのような、公知慣用の種々の方法が使用できるし、さらに、粉碎するに当たっては、公知慣用の種々の粉碎方法が使用可能である。

【0043】さらに、本発明の粉体塗料樹脂組成物に対しては、公知慣用の染料、有機顔料または無機顔料などのような、各種の着色剤；揺変剤；レベリング剤；はじき防止剤；紫外線吸収剤；光安定剤；酸化防止剤あるいは防腐剤などのような、種々の添加剤類などをはじめ、

【0044】さらには、ニトロセルロースもしくはセルロースアセテートブチレートの如き、各種の繊維素誘導

体類；あるいは塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、石油樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、塩化ゴム、シリコーン樹脂（シリコン樹脂）、フッ素樹脂またはアルキド樹脂の如き、各種の樹脂類を添加してもよいことは、勿論である。

【0045】かくして得られる、本発明の粉体塗料樹脂組成物は、鉄もしくは非鉄金属の如き、各種の金属類をはじめとする、各種の無機材料または無機複合材料；プラスチック類、FRP（繊維強化プラスチック）または木材の如き、各種の有機材料あるいは有機複合材料などを特に代表的なものとする、種々の素材あるいは製品を被塗物基材として、適宜、利用し適用されるものである。

【0046】また、こうした上掲の基材に対して塗装するに当たっては、静電塗装法または流動浸漬塗装法などのような、公知慣用の種々の塗装方法が適用できるし、次いで、かくして得られる塗膜を焼き付け硬化せしめるに当たっては、通常の加熱方式に加えて、誘導加熱方式または赤外線輻射方式などをも、適用することが出来る。

【0047】上掲したような各種の被塗物基材の具体的な用途としては、スレート板、瓦、石膏ボードまたは建築パネルなどをはじめとする、各種の建設機材または建設機械類；自動車、オートバイまたは飛行機などのような、種々の輸送機類；あるいは家電製品、家電部品または機械部品類などが、特に代表的なものとして挙げられる。

【0048】なお、本発明により得られる樹脂組成物は、粉体塗料用の樹脂組成物にとどまらず、接着剤としても、シーリング剤および被覆剤用などとして、あるいは成型物用などとしても、広範囲なる用途に利用し、適用され得るように設計されているものであるという処から、此の粉体塗料用の樹脂組成物以外の、少なくとも、上掲の如き各種の用途にも利用し、適用し得るものである。

【0049】

【実施例】次に、本発明を、合成例、実施例および比較例により、一層、具体的に説明することにするが、以下において、部および％は、特に断りの無い限り、すべて重量基準であるものとする。

【0050】合成例1

攪拌機、温度計、エアーコンデンサーおよび窒素導入管を備えた四つ口フラスコに、トルエンの20部、キシレンの50部および酢酸n-ブチルの30部を仕込んで、還流下に、130℃にまで昇温した。

【0051】そこへ、スチレンの50部、アクリル酸n-ブチルの10部、ジn-ブチルフマレートの20部およびβ-ヒドロキシエチルメタクリレートの20部と、「パーブチル O」〔日本油脂（株）製の有機過酸化物系重合用触媒〕の6.0部とからなる混合物を、3時間

に亘って滴下して、不揮発分が 50% 以上になるまで、8 時間のあいだ反応を続行せしめた。

【0052】かくして、25℃におけるガードナー粘度（以下、粘度と略記する。）が M なる、アクリル樹脂の溶液を得た。以後は、これを公知慣用の方法で以て、脱溶剤ならびに粉碎せしめることによって、目的とする粉体塗料樹脂組成物を得た。以下、これを樹脂粉 1 と略記する。

【0053】合成例 2

β-ヒドロキシエチルメタクリレートに、同量の β-ヒドロキシエチルアクリレートを使用するように変更した以外は、合成例 1 と同様にして、粘度が N なるアクリル樹脂の溶液を得た。

【0054】以後は、これを公知慣用の方法で以て、脱溶剤ならびに粉碎せしめることによって、目的とする粉体塗料樹脂組成物を得た。以下、これを樹脂粉 2 と略記する。

【0055】合成例 3

ジ n-ブチルフマレートに、同量のジメチルマレートを使用するように変更した以外は、合成例 1 と同様にして、粘度が O なるアクリル樹脂の溶液を得た。

【0056】以後は、これを公知慣用の方法で以て、脱溶剤ならびに粉碎せしめることによって、目的とする粉体塗料樹脂組成物を得た。以下、これを樹脂粉 3 と略記する。

【0057】合成例 4

ジ n-ブチルフマレートに、同量のジ n-ブチルイタコネートを使用するように変更し、併せて、窒素ガス加圧下の 4 atm. という条件で以て、反応を行うように変更した以外は、合成例 1 と同様にして、粘度が P なるアクリル樹脂の溶液を得た。

【0058】以後は、これを公知慣用の方法で以て、脱溶剤ならびに粉碎せしめることによって、目的とする粉体塗料樹脂組成物を得た。以下、これを樹脂粉 4 と略記する。

【0059】合成例 5

スチレンおよびジ n-ブチルフマレートの量を、それぞれ、30 部および 40 部に変更する以外は、合成例 1 と同様にして、粘度が N なるアクリル樹脂の溶液を得た。

【0060】以後は、これを公知慣用の方法で以て、脱溶剤ならびに粉碎せしめることによって、目的とする粉体塗料樹脂組成物を得た。以下、これを樹脂粉 5 と略記する。

【0061】合成例 6

スチレンの代わりに、同量のメタクリル酸メチルを使用するように変更した以外は、合成例 1 と同様にして、粘度が N なるアクリル樹脂の溶液を得た。

【0062】以後は、これを公知慣用の方法で以て、脱溶剤ならびに粉碎せしめることによって、目的とする粉体塗料樹脂組成物を得た。以下、これを樹脂粉 6 と略記する。

【0063】合成例 7

ジ n-ブチルフマレート 20 部の代わりに、同量のメタクリル酸イソプロピルを使用するように変更した以外は、合成例 1 と同様にして、粘度が M なるアクリル樹脂の溶液を得た。

【0064】以後は、これを公知慣用の方法で以て、脱溶剤ならびに粉碎せしめることによって、対照用の粉体塗料樹脂組成物を得た。以下、これを樹脂粉 7 と略記する。

【0065】合成例 8

アクリル酸 n-ブチルおよび β-ヒドロキシエチルメタクリレートの量を、それぞれ、30 部および 0 部（つまり、当該メタクリレートの使用を、一切、欠如している。）に変更した以外は、合成例 1 と同様にして、粘度が O なるアクリル樹脂の溶液を得た。

【0066】以後は、これを公知慣用の方法で以て、脱溶剤ならびに粉碎せしめることによって、対照用の粉体塗料樹脂組成物を得た。以下、これを樹脂粉 8 と略記する。

【0067】以上のようにして得られる、それぞれの樹脂粉を用いて、配合し、熔融し、混練し、粉碎せしめることによって、粉体塗料と為した。以下に、本発明の粉体塗料樹脂組成物（実施例品）と、対照用の粉体塗料樹脂組成物（比較例品）とを、ならびに夫々の樹脂粉についての、諸特性および諸性能の評価判定を行った処を、併せて表記することにする。

【0068】実施例 1～8

合成例 1～6 で得られた樹脂を用い、第 1 表に示す通りの配合割合で以て、塗料化配合ののち、磷酸亜鉛処理鋼板に静電塗装せしめ、180℃で、20 分間の焼き付け乾燥を行って、粉体塗膜と為した。

【0069】以後は、それぞれの樹脂粉についての、諸特性および諸性能の評価判定を行った処を、まとめて、同表に示す。

【0070】

【表 1】

第1表 (1-1)		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
塗 料 配 合	合成例 1 の樹脂粉	100			
	” 2 の樹脂粉		100		
	” 3 の樹脂粉			100	
	” 4 の樹脂粉				100
	ベンゾイン	0.3	0.3	0.3	0.3
	TIPT	1	1		
	p-TSA	1			
	「2500X」		1	1	1
	AAZn		1	1	
	「A-4F」	0.2	0.2	0.2	0.2

【0071】《第1表の脚注》表中の配合部数は、いずれも、重量部数である。

【0072】「TIPT」……………テトライソプロピルチタネートの略記

「p-TSA」……………p-トルエンスルホン酸の略記

【0073】「2500X」……………「ネイキューア（NACURE）2500X」（アメリカ国キング・

インダストリー社製のスルホン酸系触媒）の略記

【0074】「AAZn」……………アセチルアセトナト亜鉛の略記

「A-4F」……………「アクロナール 4F」（ドイツ国BASF社製の流展剤）の略記

【0075】

【表2】

第1表 (1-2)	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
焼き付け時の臭気	◎	◎	◎	◎
塗膜外観	◎	◎	◎	◎
耐衝撃性	○	○	○	○
エリクセン試験	○	○	○	○
保存安定性	◎	◎	◎	◎

【0076】《第1表の脚注》

「焼き付け時の臭気」…五人のパネリストの官能試験による。

【0077】「塗膜外観」……………目視判定による。

【0078】「耐衝撃性」……………デュボン式B法による。

【0079】「エリクセン試験」……JIS K-54 50

00に準拠する。

【0080】「保存安定性」……………35℃に、1カ月間のあいだ放置したのちの状態変化、主として、ブロッキングの有無の別などの目視判定による。

【0081】評価判定基準

◎……………優 秀

○……………良 好

△…………… 可
×…………… 不 可

【0082】

【表3】

第1表(2-1)		実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
塗 配 合	合成例5の樹脂粉	100			
	” 6の樹脂粉		100	100	100
	ベンゾイン	0.3	0.3	0.3	0.3
	酸化チタン			40	40
	TIPT	1	1		
	p-TSA	1		1	
	「2500X」				1
	AAZn		1		
	「A-4F」	0.2	0.2	0.2	0.2

【0083】

【表4】

第1表(2-2)	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
焼き付け時の臭気	◎	◎	◎	◎
塗 膜 外 観	◎	◎	◎	◎
耐 衝 撃 性	○	○	○	○
エリクセン試験	○	○	○	○
保 存 安 定 性	◎	◎	◎	◎

【0084】比較例1～3

合成例7または8で得られた樹脂を用い、第2表に示す通り、実施例1～8と同様にして、配合し、粉体塗料化し、さらに、それぞれの樹脂粉についての、諸特性およ

び諸性能の評価判定を行った処を、併せて、同表に示す。

【0085】

【表5】

第2表(1)		比較例1	比較例2	比較例3
塗 料 配 合	合成例7の樹脂粉	100		
	" 8の樹脂粉		100	
	市販粉体塗料			塗料I
	ベンゾイン	0.3	0.3	
	酸化チタン		40	
	T I P T	1		
	p-T S A	1	1	
	「A-4 F」	0.2	0.2	

【0086】《第2表の脚注》

20

【0087】

「塗料I」………ブロック・ポリイソシアネート硬化型

【表6】

ポリエステル系粉体塗料

第2表(2)	比較例1	比較例2	比較例3
焼き付け時の臭気	◎	◎	×
塗 膜 外 観	◎	◎	◎
耐 衝 撃 性	×	×	◎
エリクセン試験	×	×	◎
保 存 安 定 性	○	○	◎

【0088】第1表と、第2表との両結果を見れば、本発明の粉体塗料樹脂組成物は、塗膜外観にも優れるし、塗膜諸物性も良好であるし、はたまた、焼き付け時の臭気₄₀で以て表わされている環境衛生性にも優れるという、極めて実用性の高いものであることが、無理なく、知り得よう。

【0089】

【発明の効果】以上のように、本発明の粉体塗料樹脂組成物は、とりわけ、塗膜外観にも優れるし、塗膜諸物性も良好であるし、環境衛生性にも優れるという、極めて実用性の高いものであるが、さては、塗料のみにとどまることなく、接着剤、シーリング剤またはその他の被覆剤などとしても、さらには、成型物などとしても、広範囲なる用途に利用し適用し得るようにしたものである。